

Inhalt

II. Band, theoretische und allgemeine organische Chemie

	Seite
1. Kapitel. Die Geschichte der organischen Chemie	3
I. Die Frühgeschichte der organischen Chemie	4
II. Die Entwicklung des Konstitutionsbegriffs	7
1. Die Festlegung des Atom- und Molekülbegriffs	7
2. Die ältere Radikaltheorie	9
3. Die Substitutionstheorie und die jüngere Radikaltheorie	11
4. Die Typentheorie und der Übergang zur Valenztheorie	13
III. Der Ausbau des Systems der organischen Verbindungen	15
1. Übergangserscheinungen	15
2. Die Erweiterung des organisch-chemischen Verbindungssystems	17
3. Die Entwicklung der organisch-chemischen Arbeitsmethodik	18
IV. Die organische Chemie des zwanzigsten Jahrhunderts	20
1. Die Entwicklung der reinen organischen Chemie	20
2. Biochemie und Naturstoffe	24
3. Die Entwicklung der angewandten organischen Chemie	28
V. Zeittafel	30
2. Kapitel. Physikalische Methoden in der organischen Chemie	38
I. Die additiven Moleküleigenschaften	39
1. Allgemeines	39
2. Das Molvolumen	40
3. Der Parachor	42
4. Die Molrefraktion	44
5. Die magnetische Suszeptibilität	46
6. Bildungsenergie und Verbrennungswärme	49
7. Die Siedezahl	55
II. Das optische Verhalten organischer Verbindungen	57
1. Die Absorption von sichtbarem und ultravioletttem Licht	57
2. Die Schwingungsspektren	60
a) Grundlegende Definitionen	60
b) Die mechanischen Eigenschaften schwingender Moleküle	61
c) Die Anwendung der Schwingungsspektren in der organischen Chemie	65
3. Die Rotationsspektren	66

	Seite
4. Die magnetischen Resonanzspektren	66
a) Allgemeines	66
b) Die Elektronenresonanz	67
c) Die kernmagnetische Resonanz	68
5. Die physikalischen Grundlagen der optischen Aktivität	71
III. Das elektrische Verhalten organischer Verbindungen	78
1. Die dielektrischen Eigenschaften der Materie	78
2. Die Molpolarisation und die Polarisierbarkeit der Einzelmoleküle	79
3. Das permanente elektrische Moleküldipolmoment	82
IV. Die Bestimmung der Moleküldimensionen	88
1. Allgemeines	88
2. Das röntgenographische Verfahren	91
a) Physikalische Grundlagen	91
b) Die verschiedenen Formen der Röntgendiagramme	95
c) Die Bedeutung der Röntgenographie für die organische Chemie	100
3. Die Elektronenstrahlenbeugung	102
3. Kapitel. Die Bindungen und Bindungssysteme der organischen Chemie	105
I. Die einfache Atombindung	106
1. Die Bastardisierung von Elektronenbahnen	106
2. Die unpolare Atombindung	111
3. Die polare Atombindung	113
a) Allgemeines	113
b) Die Beeinflussung der Reaktivität einer polaren Bindung durch das restliche Molekül	119
4. Die Komplexbindung	124
a) Die Oniumkomplexe	125
b) Die at-Komplexe	127
c) Die neutralen Metallkomplexe	128
5. Der semipolar gebundene Sauerstoff und Kohlenstoff	129
6. Die Zwitterionen	131
II. Die mehrfachen Atombindungen	135
1. Theoretische Grundlagen	135
2. Die einzelnen Bindungsarten	143
a) Die mehrfachen C..C-Bindungen	143
b) Die C=O-, C=N- und C≡N-Bindung	144
c) Die C=S-Doppelbindung	146
d) Die N≡N-Dreifachbindung und verwandte Bindungsarten	147
e) Weitere „anorganische“ Doppelbindungen	149
f) Die p_{π} - d_{π} -Bindungen	151
III. Die mesomeren Bindungssysteme	154
1. Theoretische Grundlagen	154
a) Die Ableitung des Mesomeriebegriffs	154
b) Die Mesomerieenergie	160
c) Prozentualer Doppelbindungscharakter und Bindungsgrad	166

	Seite
d) Der Einfluß der Mesomerie auf andere physikalische Moleküleigenschaften	169
e) Einschränkungen der Mesomeriemöglichkeiten	173
f) Die formelmäßige Wiedergabe der Mesomerie	181
2. Einfache mesomere Bindungssysteme	183
3. Konjugierte Mehrfachbindungen	193
a) Allgemeines	193
b) Einige spezielle konjugierte Bindungssysteme	196
α) Das $C=C-C=O$ -System	196
β) Die kumulierten Doppelbindungen	196
4. Die aromatischen Bindungssysteme	200
a) Das Benzolsystem	200
b) Aromatische Bindungssysteme anderer Ringweite	206
α) Allgemeines	206
β) Aromatische Dreiringsysteme	207
γ) Versuche zur Darstellung von Cyclobutadien	208
δ) Aromatische Fünfringsysteme	209
ϵ) Siebengliedrige Ringsysteme mit aromatischem Charakter	211
η) Das Cyclooctatetraen	213
c) Die kondensierten aromatischen Ringsysteme	214
5. Die chinoiden Bindungssysteme	219
6. Die Diazoverbindungen und Azide	221
a) Die aliphatischen Diazoverbindungen und die Azide	221
b) Die Diazoniumsalze	224
7. Die freien Radikale	224
8. Die Hyperkonjugation	230
 4. Kapitel. Die Reaktionen und Reaktionsmechanismen der organischen Chemie	 236
I. Die Kinetik und Thermodynamik chemischer Reaktionen	236
1. Die bei konstanter Temperatur geltenden Geschwindigkeitsgesetze	236
a) Die Reaktionsordnung	236
b) Die Kettenreaktionen	242
2. Aktivierungswärme und Aktionskonstante	248
3. Gleichgewichtskonstante und Reaktionswärme	254
II. Die Elektronentheorie der organischen Reaktionen	264
1. Theoretische Grundlagen	264
a) Allgemeines	264
b) Der polare Mechanismus	269
c) Der atomare oder Radikalmechanismus	273
2. Die Reaktionen am quartären C-Atom und anderen quartären Atomen	275
a) Die Substitutionsreaktionen an quartären Atomen	275
α) Die nucleophilen Substitutionsreaktionen an quartären Atomen	276
β) Die elektrophilen Substitutionsreaktionen	285
γ) Die Substitution nach dem Radikalmechanismus	286
b) Die Abspaltung zur $C=C$ -Doppelbindung	287
3. Die Reaktionen der olefinischen und aromatischen Doppelbindungen	291
a) Die Addition an die $C=C$ -Doppelbindung	292
α) Die elektrophile Addition	292
β) Die nucleophile Addition	300
γ) Die nach dem Radikalmechanismus verlaufenden Additionsreaktionen	303

	Seite
b) Die olefinische und aromatische Substitution	304
a) Die elektrophilen Substitutionsreaktionen	304
β) Die nucleophilen Substitutionsreaktionen	309
γ) Die nach dem Radikalmechanismus verlaufenden Substitutionsreaktionen	311
4. Die Reaktionen der polaren Mehrfachbindungen	312
a) Die Anlagerungsreaktionen	312
b) Die Substitutionsreaktionen	314
5. Die Redoxreaktionen	317
a) Die Wirkungsweise der Oxydations- und Reduktionsmittel	318
b) Die Oxydation des Kohlenstoffs nach dem polaren Mechanismus	320
c) Die Reduktion des Kohlenstoffs nach dem polaren Mechanismus	324
d) Die nach dem Radikalmechanismus verlaufenden Redoxreaktionen	327
III. Spezielle Reaktionsprobleme	329
1. Die Regeln der aromatischen Substitution	329
2. Die Kondensationsreaktionen der Carbonylverbindungen	335
3. Die Umsetzungen der Diazoverbindungen und Azide	338
a) Die Reaktionen der aliphatischen Diazogruppe	338
b) Die Reaktionen der Azidogruppe	343
c) Die Umsetzungen der aromatischen Diazoverbindungen	346
4. Die Umlagerungsreaktionen	350
a) Die kationotropen Umlagerungsreaktionen	350
a) Die innermolekulare elektrophile Substitution des Benzolkerns	350
β) Die STEVENS-WITTIG-Umlagerung	353
Die anionotropen Umlagerungsreaktionen	354
a) Die anionotrope Umlagerung von Benzolderivaten	354
β) Anionotrope Wanderung von Kohlenstoffresten in der aliphatischen Reihe	355
αα) Allgemeines	355
ββ) Die Beckmannsche Umlagerung und verwandte Reaktionen	356
γγ) Die Benzilsäureumlagerung	357
δδ) Die Pinakolinumlagerung	358
εε) Die Tetropinakolinumlagerung	359
ηη) Die Isomerisierung von Kohlenwasserstoffen	362
5. Kurzlebige Zwischenprodukte mit zwei aktiven Zentren	364
a) Die Carbene und verwandte Verbindungen	364
b) Die Arine	368
5. Kapitel. Tautomerieprobleme	371
I. Allgemeines	371
II. Die Protomerie	375
1. Die Tautomerie der Aminosäuren und verwandte Erscheinungen	376
2. Die Säureamid-imid-Tautomerie und verwandte Tautomeriearten	381
3. Die Keto-Enol-Tautomerie und verwandte Tautomeriearten	385
4. Die Dreikohlenstofftautomerie	393

	Seite
III. Sonstige Tautomerieerscheinungen	397
1. Die Anionomerie	397
2. Die Oxo-cyclo-Tautomerie	400
3. Die Acylwanderung	403
6. Kapitel. Die zwischenmolekularen Kräfte und Assoziationserscheinungen	406
I. Die Natur der zwischenmolekularen Kräfte	406
1. Allgemeines	406
2. Die allgemeinen Assoziationskräfte oder VAN DER WAALSschen Kräfte	408
3. Die elektrostatischen Anziehungskräfte	410
a) Die interionischen Anziehungskräfte	411
b) Die Anziehungskräfte zwischen Ionen und Dipolmolekülen	412
c) Die Assoziation zwischen Dipolmolekülen	414
4. Die Wasserstoffbrücke	415
5. Die π -Elektronenbrücke	419
II. Die Assoziationserscheinungen ohne eigentliche Verbindungsbildung	421
1. Die Löslichkeit	421
2. Aufbau und Eigenschaften der Seifenlösungen	425
3. Die kristallinen Flüssigkeiten	429
4. Die Mischkristallbildung	433
III. Die zwischenmolekularen Verbindungen	436
1. Die Molekülverbindungen	436
a) Die π -Elektronenbrücken-Verbindungen	436
α) Die Chinhydrone	437
β) Die Additionsverbindungen der aromatischen Nitrokörper	437
γ) π -Brückenbildung zwischen Ionen	439
b) Die Wasserstoffbrücken-Verbindungen	439
α) Allgemeines	439
β) Die Doppelmoleküle der Carbonsäuren	441
γ) Die chelatartigen Wasserstoffbrücken-Verbindungen	442
2. Die Mischkristallisate	445
a) Allgemeines	445
b) Die Racemate	447
c) Die Solvate	449
d) Die Einschlußverbindungen	450
7. Kapitel. Die Stereo- oder Raumchemie	454
I. Die Stereoisomerie	454
1. Die Spiegelbildisomerie	455
a) Allgemeines	455
b) Die Abhängigkeit der Isomerenzahl von der Zahl der Asymmetriezentren	459
c) Die Spiegelbildisomerie cyclischer Verbindungen	462

	Seite
d) Die Molekularasymmetrie	465
α) Die Spiran-Isomerie	466
β) Die Allen-Isomerie	467
γ) Die asymmetrischen Diphenylderivate (Atrop-Isomerie)	469
δ) Atropisomere Ansaverbindungen	472
ϵ) Molekularasymmetrie durch Moleküldeformation	472
2. Die geometrische Isomerie	473
II. Die Isolierung und Konfigurationsermittlung stereoisomerer Verbindungen	477
1. Die Trennung optischer Antipoden	477
a) Die Auslese asymmetrischer Kristalle	477
b) Die Trennung durch Verbindungsbildung	478
c) Die asymmetrische Synthese	479
d) Die Trennung durch asymmetrische zwischenmolekulare Kräfte	481
e) Die Trennung durch asymmetrische physikalische Einflüsse	482
f) Die Trennung durch biochemische Methoden	482
2. Die Konfigurationsbestimmung spiegelbildisomerer Verbindungen mit einem Asymmetriezentrum	482
a) Allgemeines	482
b) Die gegenseitige Überführung von Verbindungen ineinander	485
c) Die Konfigurationsbestimmung durch Mischschmelzproben	490
d) Der optische Vergleich	490
3. Die Konfigurationsbestimmung diastereomerer Verbindungen	493
4. Die Konfigurationsbestimmung geometrisch isomerer Verbindungen	499
a) Chemische Methoden	499
b) Physikalische Methoden	503
c) Die Konfigurationsbestimmung durch Vergleich mit anderen Verbindungen	505
III. Die Reaktionen am sterischen Zentrum	507
1. Die Racemisierung	507
2. Die Konfigurationsumkehr äthylenisomerer Verbindungen	512
3. Die Substitution am symmetrischen C-Atom und die WALDENSche Umkehr	514
4. Der sterische Verlauf von Anlagerungs- und Abspaltungsreaktionen	518
IV. Weitere stereochemische Probleme	522
1. Die klassische Spannung oder BAEYER-Spannung	522
2. Konformation und PITZER-Spannung	527
a) Der Konformationsbegriff	527
b) Die PITZER-Spannung	527
c) Die wichtigsten Konformationsprobleme	528
α) Die Konformation von Paraffinmolekülen	528
β) Die Konformation der drei- bis sechsgliedrigen Ringe	531
γ) Die mittleren Ringe	535
δ) Die polycyclischen Ringsysteme	537
3. Die sterische Hinderung	539
V. Die Stereochemie der Hetero-Elemente	546
1. Die Stereochemie des Stickstoffs	546
a) Die Stereochemie des dreibindigen Stickstoffs	546
b) Die Stereochemie des vierbindigen Stickstoffs	551

	Seite
2. Die Stereochemie des Bors	553
3. Die Stereochemie des Schwefels	554
4. Die Stereoisomerie-Erscheinungen anderer Elemente	555
VI. Die wahre Molekülgestalt	559
1. Die Bindungsradien der Atome	559
2. Die Wirkungsradien der Atome	562
3. Die Valenzwinkel	564
a) Der Tetraederwinkel	564
β) Die Valenzwinkel bei sp^2 - und sp^1 -Hybridisierung	568
4. Die räumliche Gestalt von Molekülbruchstücken	569
5. Die Molekülmodelle	572
Autorenregister	579
Sachregister	584
Kurzes Sammelregister für das Gesamtwerk Band I—III	623

